

УДК 691.535:539.2

Е.А. КАРПОВА¹, магистрант, АЛИ ЭЛСАЕД МОХАМЕД¹, инженер;
Г. СКРИПКЮНАС², профессор; Я. КЕРЕНЕ², д-р техн. наук, А. КИЧАЙТЕ², доктор-инженер;
Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (jakowlew@udm.net); М. МАЦИАУСКАС², аспирант;
И.А. ПУДОВ¹, канд. техн. наук, Э.В. АЛИЕВ¹, канд. техн. наук; С.А. СЕНЬКОВ³, канд. техн. наук

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426000, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

² Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (Саулетякио алл., 11, Вильнюс LT-10223, Литва)

³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)

Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема

Применение комплексных модификаторов на основе поликарбоксилатных пластификаторов и углеродных наноструктур приобретает все большую популярность в современном материаловедении. В работе представлено влияние комплексных добавок на реологические характеристики цементного теста и физико-механические характеристики тяжелого бетона. Установлено, что модификатор DC-5 на основе поликарбоксилата обладает существенным пластифицирующим эффектом – снижением вязкости цементного теста на 48%. Применение этой добавки интенсифицирует гидратацию портландцемента, уплотнение структуры цементной матрицы в бетоне, способствуя тем самым повышению прочности цементного бетона. Наличие многослойных углеродных нанотрубок в составе добавки DC-5 способствует лучшему уплотнению структуры цементного бетона, однако недостаточное диспергирование нанотрубок в среде карбоксилата и неоднородность их распределения в составе цементной матрицы снижают их эффективность.

Ключевые слова: бетон, цементное тесто, комплексный модификатор, углеродные наноструктуры, реологические свойства.

E.A. KARPOVA¹, Master Student, ALI ELSAED MOHAMED¹, Ph. D. Student; G. SKRIPKIUNAS², Professor; Ja. KERIENE², Doctor of Sciences (Engineering); A. KIČAITE², Assoc. Prof; G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (jakowlew@udm.net); M. MACIJAUSKAS², Ph. D. Student, I.A. PUDOV¹, Candidate of Sciences (Engineering); E.V. ALIEV¹, Candidate of Sciences (Engineering), S.A. SEN'KOV³, Candidate of Sciences (Engineering)

¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

² Gediminas Vilnius Technical University (11, Saulėtekio al., LT-10223, Vilnius, Lithuania)

³ Perm State National Research Polytechnic University (29, Komsomolskiy Avenue, Perm, 614990, Russian Federation)

Modification of Cement Concrete by use of Complex Additives Based on the Polycarboxylate Ether, Carbon Nanotubes and Microsilica

The use of complex modifiers based on polycarboxylate plasticizers and carbon nanostructures is becoming increasingly popular in modern materials science. The influence of complex additives on the rheological characteristics of cement paste and as well on the physico-mechanical characteristics of heavy concrete is described in this paper. The presence of multi-walled carbon nanotubes in DC-5 additive contributes to better compaction of the concrete structures, but insufficient dispersing of nanotubes in the carboxylate medium and the heterogeneity of their distribution in the cement matrix reduce their effectiveness. Using the complex additive with DC-5 and MS-85 microsilica results in additional compaction of the cement matrix structure with calcium hydrosilicates, thus improving the mechanical properties of the modified concrete.

Keywords: concrete, cement paste, complex modifier, carbon nanostructures, rheological properties.

Получение бетона нового поколения с улучшенными физико-техническими и эксплуатационными показателями не представляется возможным без применения различного рода добавок. Современное строительное производство располагает широким спектром добавок в бетоны, которые позволяют оказывать влияние на подвижность смесей, регулировать воздухоовлечение, сроки схватывания и твердения, повышать стойкость к различным агрессивным средам и т. п.

Достаточно популярным направлением в исследованиях как российских, так и зарубежных авторов является работа с различными типами пластифицирующих добавок, которые в свою очередь способны оказывать существенное влияние на реологические и физико-механические характеристики бетонов [1–3].

С каждым годом все более широкое применение среди пластифицирующих приобретают добавки на основе эфиров поликарбоксилата. Данный тип пластификаторов отличается от применяемых ранее взаимодействием сил пространственного и электростатического отталкивания в процессе их работы.

В ходе исследований [4–6] было установлено, что введение пластификаторов на основе поликарбоксилата позволяет повысить раннюю прочность бетона, значи-

Producing the next generation concrete with the improved physical, technical and performance properties is not possible without using various types of additives. Modern construction operation has a wide range of additives for concrete, which were found to influence the flow ability of mortars, regulate air entrainment, the setting and curing time, increase the resistance to aggressive media, etc.

A very popular trend in studies of both Russian and foreign authors is to work with various types of plasticizing additives, which are able to exert significant influence on the rheological and physical and mechanical properties of concrete [1–3].

Every year additives based on polycarboxylate ether are becoming more widespread among plasticizing additives. This type of plasticizers is different from those used earlier due to the interaction of forces of spatial and electrostatic repulsion in the process of their work.

Studies [4–6] have found that adding polycarboxylate-based plasticizers can improve the early strength of concrete, significantly reduce the consumption of cement and mixing water with a small amount of additive, which in its turn makes it possible to produce high strength, high quality, and self-compacting concretes.

However, plasticizers based on polycarboxylate are quite expensive [7, 8], and their use can lead to a significant in-

тельно снизить расход воды затворения и цемента при небольшом количестве вводимой добавки, что в свою очередь делает возможным изготовление высокопрочных, высококачественных, а также самоуплотняющихся бетонов.

Однако пластификаторы на основе поликарбоксилата достаточно дороги [7, 8], их использование может привести к существенному увеличению стоимости готовой продукции. Именно поэтому в настоящее время исследователями ведется работа по созданию комплексных модификаторов на основе эфира поликарбоксилата. На сегодняшний день существует ряд работ, подтверждающих эффект от совместного действия поликарбоксилатного пластификатора и углеродных наноструктур [9, 10].

Таким образом, разработка комплексных модификаторов на основе поликарбоксилатных пластификаторов в сочетании с углеродными наноструктурами является актуальной задачей для современного материаловедения.

В рамках данного исследования проводились эксперименты по оценке влияния комплексных добавок на реологические свойства цементного теста, а также оценивалось влияние добавок на физико-механические показатели тяжелого бетона.

Далее представлены характеристики исследуемых добавок.

Поликарбоксилатный ПАВ (эфир поликарбоксилата), торговой марки Ethacryl HF (Франция) представляет собой бесцветную или бледно-оранжевого цвета вязкую жидкость с $pH=3,7$, плотностью $1,06 \text{ г/см}^3$, которая хорошо растворяется в водной среде и малорастворима в растворителях (ГП).

DC-5 (ТУ 2493-001-68708012–2014) – вязкая жидкость черного цвета с удельной плотностью $1,08–1,1 \text{ г/см}^3$, в состав которой входит три компонента: поликарбоксилатное ПАВ – 89%, концентрат углеродных нанотрубок (УНТ) – 10%, неионогенное ПАВ – 1%.

Микрокремнезем МК-85 вводился в состав бетонной смеси совместно с крупным и мелким заполнителями и портландцементом, которые предварительно тщательно перемешивались в сухом состоянии. Гиперпластификатор и добавка DC-5 вводились совместно с водой затворения.

Для изучения реологических свойств в качестве вяжущего был использован цемент марки CEM I 42.5R (Heidelberg Cement Group), производимый в соответствии с EN-197.

На основе данного вяжущего и добавки DC-5, вводимой в количестве 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8% (от массы цемента), готовилось цементное тесто с постоянным $W/C=0,35$. Добавка вводилась в воду затворения, где предварительно перемешивалась вручную до момента введения в цемент. Перемешивание компонентов смеси производилось механически с помощью миксера в течение 120 с на высокой скорости.

Цементное тесто после перемешивания помещалось в пластиковую тару и выдерживалось при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности не менее 65%. Перед тестированием с помощью реометра смесь перемешивалась вручную.

crease of the cost of a finished product. This is the reason why now researchers are working at creating complex modifiers based on polycarboxylate ether. Today, there are a number of studies that confirm the effect of the combined action of polycarboxylate plasticiser and carbon nanostructures [9, 10].

Thus, the development of complex modifiers based on polycarboxylate plasticizers in combination with carbon nanostructures is an important task for modern materials science.

In this study, the experiments have been conducted to assess the impact of complex additives on the rheological properties of cement paste, as well as the effect of additives on the physical and mechanical properties of heavy concrete.

The effect of additives described below has been investigated.

Polycarboxylate surfactant (polycarboxylate ether), Ethacryl HF (France), is a colorless or pale orange, viscous liquid with $pH=3,7$, density $1,06 \text{ g/cm}^3$, which is highly soluble in water and slightly soluble in solvents.

DC-5, a viscous black liquid with the specific gravity of $1,08–1,1 \text{ g/cm}^3$ with three components: polycarboxylate surfactant – 89%, concentrate of carbon nanotubes (CNT) – 10%, nonionic surfactant – 1% (TS 2493-001-68708012–2014).

MC-85 microsilica was added to the concrete mix, together with coarse and fine aggregates and Portland cement which had been thoroughly mixed in the dry state. Superplasticizer and DC-5 additive were added together with the mixing water.

To study the rheological properties the binder used was CEM I 42.5R cement (Heidelberg Cement Group) produced in accordance with EN-197.

The cement paste with a constant $W/C=0,35$ was produced on the basis of this binder and DC-5 additive which was added at the amount of 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8% (from the mass of the cement). The additive was added to the mixing water, where it has been stirred manually before being added to the cement. The mixture components were being stirred mechanically with a mixer for 120 seconds at a high speed.

After being stirred the cement paste was placed into a plastic container and kept at the temperature of $20\pm 2^\circ\text{C}$ and the relative humidity of not less than 65%. Before the testing, the mixture has been stirred manually with a rheometer.

The rheological properties of the cement paste were tested at the different time after the start of stirring – 5, 30, 60, 90, 120 minutes. The experiment was conducted using RHEOTEST RN 4.1 rheometer with coaxial cylinders at the temperature and humidity mentioned above.

The mixture was placed in a testing cylinder shown in Fig. 1. The studied mixture was subjected to a shear in an annular gap between the rotating inner cylinder and the stationary outer cylinder.

RHEOTEST RN 4.1 rheometer is controlled by a personal computer, the test data is recorded by an operator. The software provides the processing of the obtained results in accordance with one or another rheological model to get the graphs and diagrams required for the analysis of the properties of materials.

In this study, the processing of the test results was performed with Bingham rheological model. For the analysis of how the additives affected the shear stress and viscosity of the cement paste the dependency graphs of shear stress on shear rate were constructed for dif-

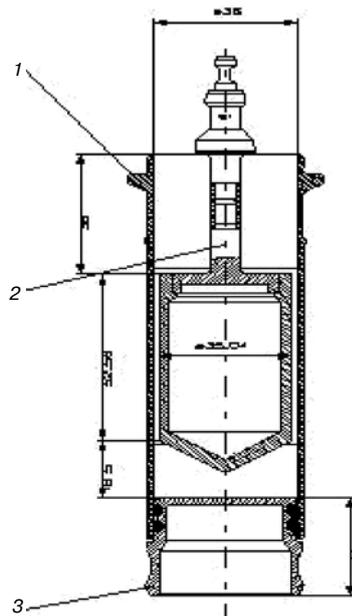


Рис. 1. Испытательный цилиндр реометра RHEOTEST RN 4.1: 1 – измерительный стакан; 2 – цилиндрический ротор; 3 – муфта

Fig. 1. Testing cylinder of RHEOTEST RN 4.1 rheometer: 1 – graduated vessel; 2 – cylindrical armature; 3 – coupler

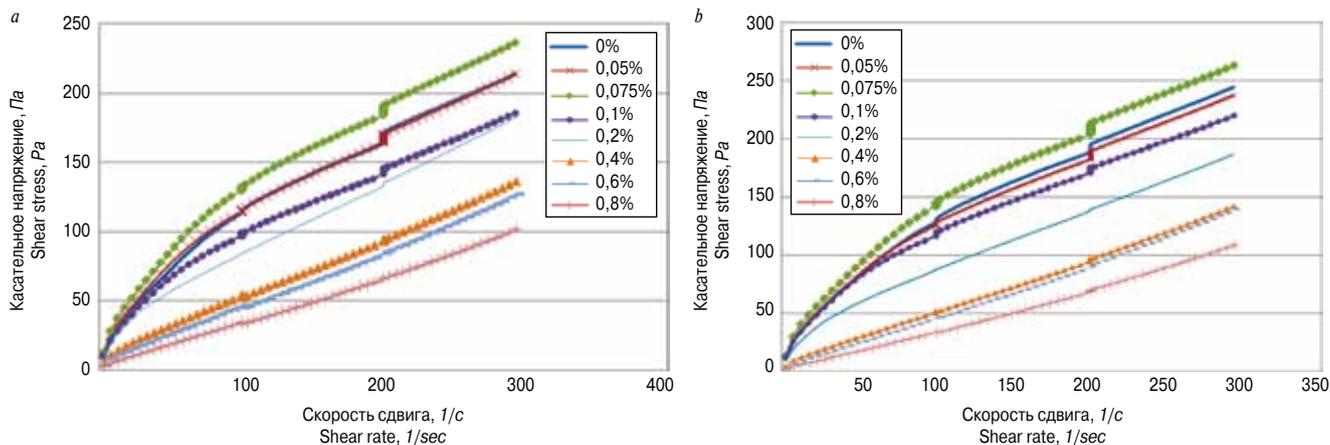


Рис. 2. Зависимость касательного напряжения от скорости сдвига после: а – 5 мин; б – 120 мин от начала смешивания при различных количествах DC-5
Fig. 2. Dependency of shear stress on shear rate: a – 5 min; b – 120 min after the start of mixing at the different amount of DC-5

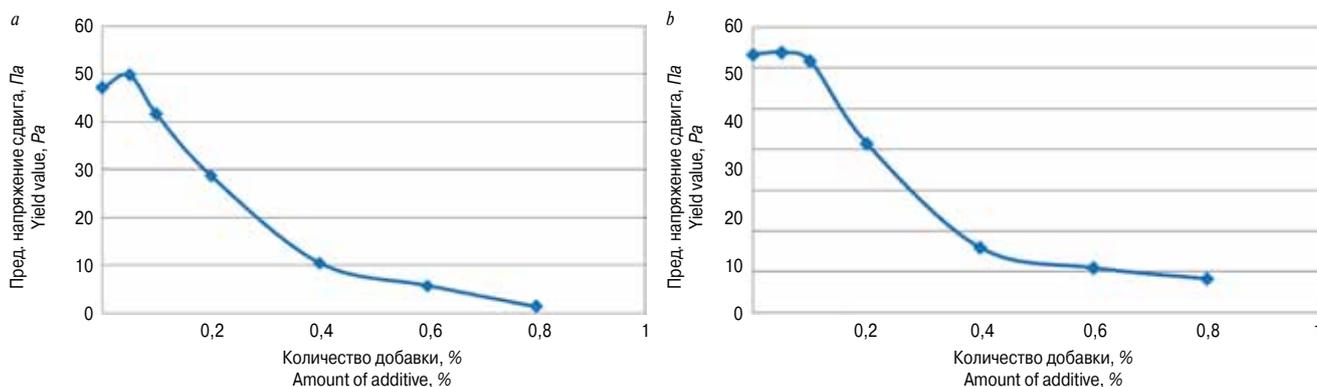


Рис. 3. Зависимость предельного напряжения сдвига от количества добавки DC-5 после: а – 5 мин; б – 120 мин от начала смешивания
Fig. 3. Dependency of yield value on the amount of DC-5 additive: a – 5 min; b – 120 min after the start of mixing

Реологические свойства цементного теста определялись в разное время после начала перемешивания – 5, 30, 60, 90, 120 мин. Эксперимент проводился с помощью реометра с коаксиальными цилиндрами RHEOTEST RN 4.1 при температуре и влажности, указанными выше.

Исследуемая смесь, помещенная в испытательный цилиндр (рис. 1), подвергалась сдвигу в кольцевом зазоре между вращающимся внутренним цилиндром и неподвижным наружным цилиндром.

Реометр RHEOTEST RN 4.1 управляется посредством персонального компьютера, данные испытания фиксируются оператором. При этом программное обеспечение позволяет обрабатывать полученные результаты в соответствии с той или иной реологической моделью, получая графики и диаграммы, необходимые для анализа свойств материалов.

В ходе данного исследования при обработке результатов испытания была использована реологическая модель Бингама. Для анализа того, как введение добавки повлияло на напряжение сдвига и вязкость цементного теста, предварительно были построены графики зависимости касательного напряжения от скорости сдвига при различных количествах DC-5 (рис. 2, а, б). Аппроксимация данных графиков позволила в дальнейшем построить графики зависимости предельного напряжения сдвига и вязкости от количества добавки DC-5 (рис. 3, а, б; 4, а, б).

Следует отметить, что графики, подобные представленным на рис. 2, были также построены для цементного теста через 30, 60, 90 мин от начала смешива-

ния с различными количествами DC-5 (рис. 2, а, б). Данные подгонки графиков позволило построить зависимости предельного напряжения сдвига и вязкости от количества DC-5 добавки (рис. 3, а, б; 4, а, б).

Следует отметить, что графики, подобные тем, которые показаны на рис. 2, были также построены для цементного теста через 30, 60, 90 минут после начала смешивания, однако, никаких существенных различий не было обнаружено. Именно поэтому в данной статье представлены графики только для 5 и 120 минут после смешивания.

Анализ графиков (рис. 2) показывает, что добавление большего количества добавок приводит к большей степени снижения вязкости системы и снижению предельного напряжения сдвига. Было установлено, что добавка, введенная в количестве 0,05%; 0,075%; 0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,6%; 0,8% от массы вяжущего, снижает вязкость на 5, 12, 23, 35, 35 и 48%, соответственно, что в свою очередь подтверждает пластифицирующий эффект добавок на основе поликарбоксилата.

Помимо оценки реологических характеристик, исследование проводилось на влияние комплексного модификатора на физические и механические характеристики тяжелого бетона класса В25. В качестве вяжущего использовался портландцемент марки СЕМ I 32,5В, произведенный заводом Уляновск цементного завода в соответствии с ГОСТ 31108–2003; тонкий агрегат – речной песок с модулем тонкости $M_{fin}=1,89$; крупный агрегат – речной гравий 5–20 мм.

Компоненты смеси были смешаны в лабораторном гравитационном миксере. Суперпластификатор (СП) и DC-5 были добавлены к смеси воды в количестве 0,5% от массы портландцемента. В/С соотношение было в пределах 0,38.

Данные физических и механических испытаний тяжелого бетона, модифицированного различными добавками, показаны на рис. 5.

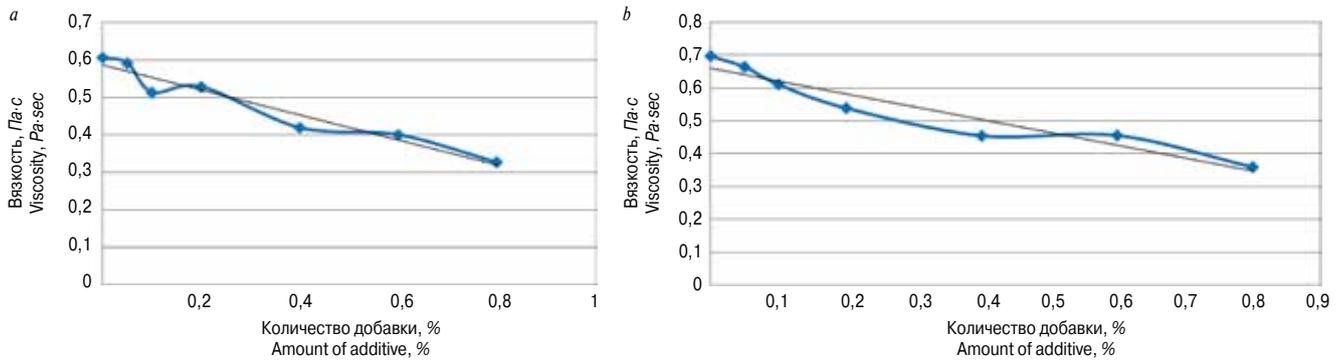


Рис. 4. Зависимость вязкости от количества добавки DC-5 после: а – 5 мин; б – 120 мин от начала смешивания
Fig. 4. Dependency of viscosity on the amount of DC-5 additive: a – 5 min; b – 120 min after the start of mixing

ния, однако существенных различий зафиксировано не было. Именно поэтому в рамках данной статьи представлены графики лишь для 5 и 120 мин после перемешивания.

Анализ графиков (рис. 2) позволил установить, что увеличение количества добавки ведет к снижению вязкости системы и снижению предельного напряжения сдвига. При введении добавки в количестве 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8% от массы вяжущего, вязкость снижается на 5, 12, 23, 35, 35 и 48% соответственно, что в свою очередь подтверждает пластифицирующий эффект от применения добавок на основе поликарбоксилата.

Наряду с оценкой реологических характеристик было проведено исследование влияния комплексного модификатора на физико-механические характеристики тяжелого бетона класса по прочности В25. В качестве вяжущего использовался портландцемент Ульяновского цементного завода марки ЦЕМ I 32,5Б согласно ГОСТ 31108–2003; мелкий заполнитель – песок речной с модулем крупности $M_{кр}=1,89$; крупный заполнитель – гравий речной фракции 5–20 мм.

Компоненты смеси перемешивались в лабораторном смесителе гравитационного действия. Поликарбоксилатный гиперпластификатор (ГП) и DC-5 вводился в воду затворения в количестве 0,5% от массы цемента. При этом В/Ц отношение находилось в пределах 0,38.

Данные физико-механических испытаний тяжелого бетона, модифицированного различными добавками, представлены на рис. 5.

Несущественные различия в приросте прочности для образцов, модифицированных эфиром поликарбоксилата (0,5% ГП), и образцов с углеродными нанотрубками (0,5% DC-5) можно объяснить неоднородным распределением нанотрубок в объеме модификатора, их высокой коагуляцией в процессе хранения. Данное предположение подтверждается результатами дисперсионного анализа, представленными на рис. 6.

Для объяснения результатов физико-механических испытаний было проведено исследование микроструктуры модифицированного бетона.

В образцах с модификатором ГП микроструктура вяжущего (рис. 7, а, б) более плотная, чем в контрольном образце (рис. 8, а, б),

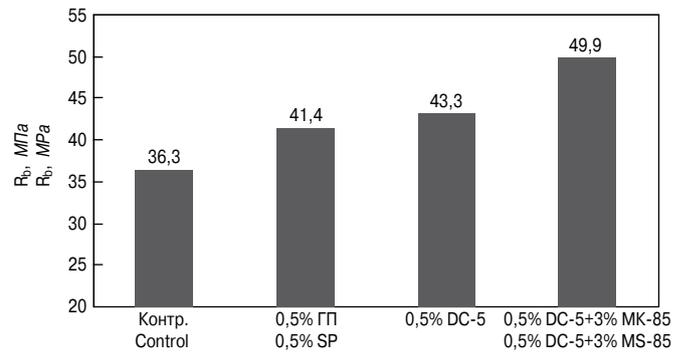


Рис. 5. Влияние добавок на показатели прочности бетона в возрасте 28 сут нормального твердения

Fig. 5. Influence of additives on the strength value of concrete at the age of 28 days of normal curing

Minor differences in the strength increase for the samples modified with polycarboxylate ether (SE 0,5%) and the carbon nanotube samples (DC-5 0,5%) can be explained by inhomogeneous distribution of nanotubes in the modifier and their high coagulation during storage. This assumption can be confirmed by the results of the dispersion analysis shown in Fig. 6.

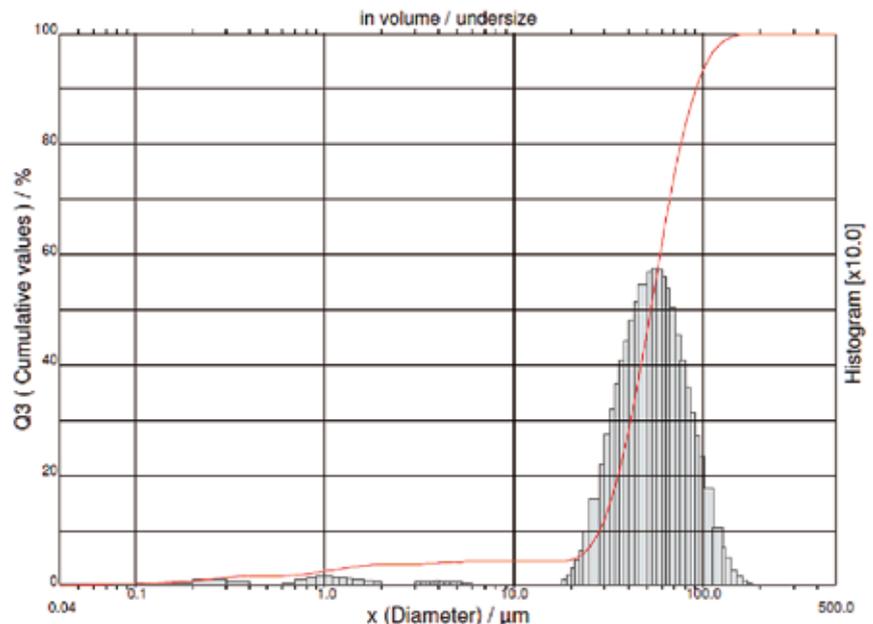


Рис. 6. Дисперсионный анализ добавки DC-5

Fig. 6. Dispersion analysis of DC-5 additive

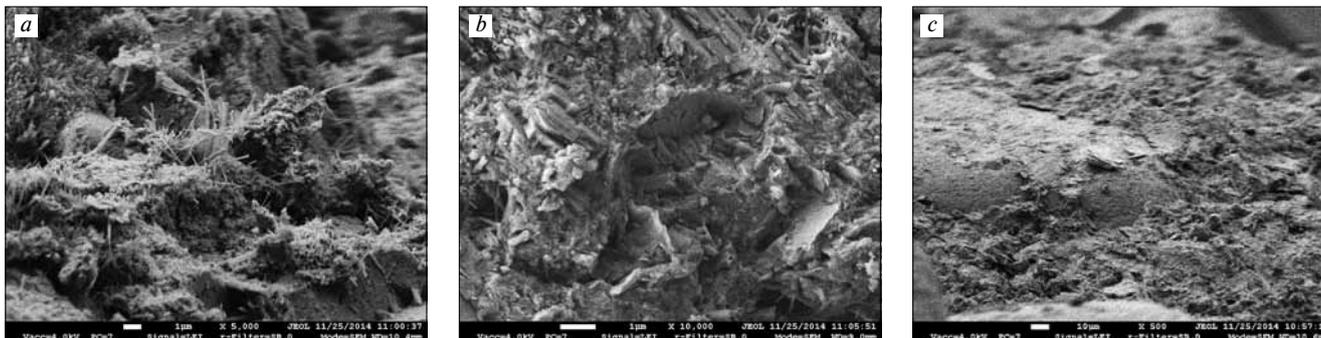


Рис. 7. Микроструктура цементного бетона, модифицированного 0,5% ГП: *a* – игольчатые гидросиликаты кальция на поверхности гелеподобной структуры; *b* – фрагмент микроструктуры повышенной плотности с блокированными пластинчатыми новообразованиями; *c* – контактная зона вяжущее–заполнитель (вяжущее – вокруг центральной части снимка заполнителя)

Fig. 7. Microstructure of cement concrete modified with 0,5% SP: *a* – acicular hydrosilicates on the surface of gel-like structure; *b* – fragment of microstructure of the increased density with the blocked plate-like new formations, *c* – contact zone of binder–aggregate (the binder is around the central part of the image of the aggregate)

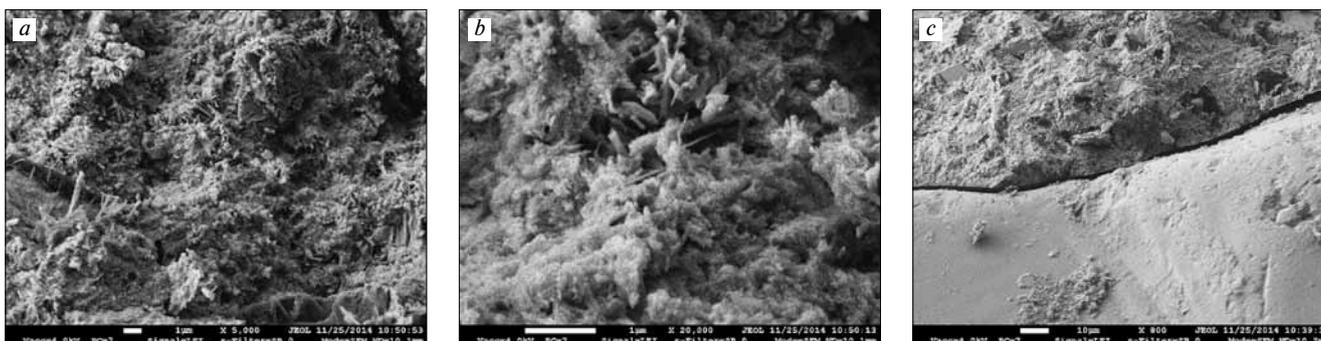


Рис. 8. Микроструктура цементного бетона в контрольных образцах: *a* – общий план, включающий гидроксид кальция и гидросиликаты кальция; *b* – фрагмент микроструктуры с гидросиликатами кальция; *c* – контактная зона вяжущее–заполнитель (вяжущее – в верхней части снимка)

Fig. 8. Microstructure of cement concrete in the control samples: *a* – general view including calcium hydroxide and calcium hydrosilicates; *b* – fragment of microstructure with calcium hydrosilicates; *c* – contact zone of binder–aggregate (the binder is at the top of the image)

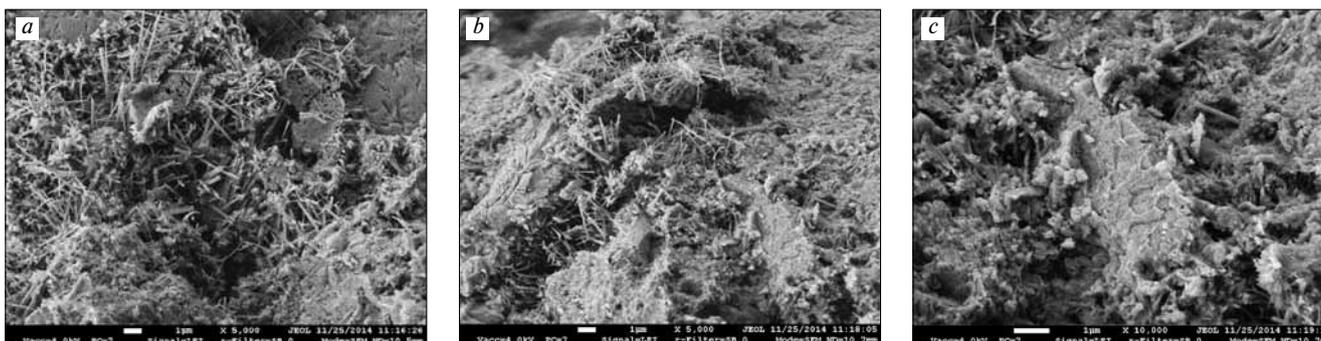


Рис. 9. Микроструктура цементного бетона, модифицированного добавкой 0,5 % DC-5: *a* и *b* – игольчатые и уплотненные новообразования; *c* – фрагмент микроструктуры с уплотненными новообразованиями

Fig. 9. Microstructure of cement concrete modified with 0,5 % DC-5 additive: *a* and *b* – needlelike and compressed new formations; *c* – fragment of microstructure with compressed new formations

отмечен рост нового типа кристаллов. Контактная зона вяжущее–заполнитель (рис. 7, *c*) плотная, в то время как в случае контрольного образца плотность вяжущего (рис. 8, *a, b*) меньше, между вяжущим и заполнителем явно видно отслоение цементного камня от заполнителя (рис. 8, *c*).

Модификация цементного бетона добавкой DC-5 приводит к формированию наряду с игольчатыми новообразованиями (рис. 9, *a, b*) плотных фрагментов микроструктуры (рис. 9, *c*) с размерами от 3 до 10 мкм в поперечнике, равномерно распределенных в объеме цементного камня. Возможно, они формируются вокруг углеродных нанотрубок, которые имеют недостаточное диспергирование в добавке DC-5 [11]. Контактная зона вяжущее–заполнитель в исследуемом

To explain the results of the physical and mechanical tests the microstructure of the modified concrete has been studied.

In the samples with SP modifier the microstructure of the binder (Fig. 7, *a, b*) is denser than in the control sample (Fig. 8, *a, b*), the increase of the growth of new type of crystals can be found. The contact zone of binder–aggregate (Fig. 7, *c*) is thick, while in the case of the control sample the density of the binder (Fig. 8, *a, b*) is less, between the binder and the filler there is clear peeling of the set cement from the aggregate (Fig. 8, *c*).

Modification of cement concrete with DC-5 additive leads to the appearance of needlelike formations (Fig. 9, *a, b*) along with the dense fragments of microstructure (Fig. 9, *c*) of 3 to 10 microns in diameter uniformly

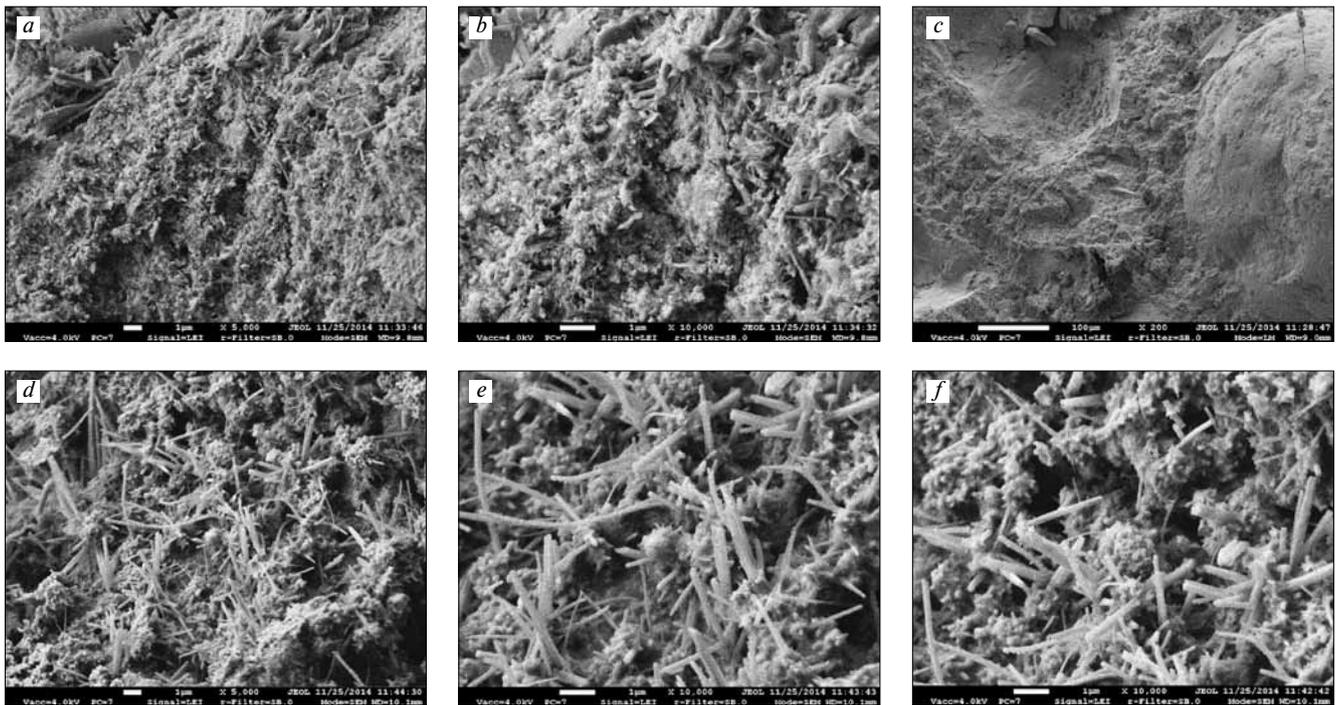


Рис. 10. Микроструктура цементного бетона, модифицированного комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85): а и б – микроструктура вяжущего, уплотненная гидросиликатными новообразованиями; с – контактная зона вяжущее–заполнитель (заполнитель – в правой части снимка); d, e – фрагменты микроструктуры цементного камня в местах образования удлиненных кристаллов гидросиликата кальция при разных увеличениях; f – структура цементного камня в местах скопления микрокремнезема МК-85

Fig. 10. Microstructure of cement concrete modified with complex additive (0,5% DC-5 + 3% MS-85): a and b – microstructure of binder densified with new hydrosilicate formations; c – contact zone of binder-aggregate (the aggregate is in the right part of the image); d, e – fragments of microstructure of set cement in the place of formation of slender calcium hydrosilicate crystals at different magnification; f – structure of set cement in the places of MS-85microsilica accumulation

бетоне плотная, без усадочных микротрещин. Плотность этой зоны не отличается от контактной зоны вяжущее–заполнитель бетона, модифицированного 0,5% ГП, приведенной на рис. 7, с.

Использование комплексной добавки, включающей наряду с 0,5% DC-5 микрокремнезем в количестве 3% от массы портландцемента, приводит к уплотнению кристаллической структуры гидросиликатными новообразованиями (рис. 10, а, б), также обеспечивается плотный контакт между вяжущим и заполнителем (рис. 10, с). Формирование такой структуры приводит к существенному повышению как прочности цементной матрицы в составе бетона, так и прочности модифицированного бетона в целом. Микроструктура цементного камня неоднородная. В отдельных ее местах находятся скопления удлиненных игольчатых кристаллов (рис. 10, d), фрагменты которых приведены на (рис. 10, e, f). Возможно, причиной неоднородности структуры цементного камня является неравномерное распределение в вяжущем микрокремнезема и нанотрубок. Микрокремнезем вызывает обогащение материала гидросиликатными новообразованиями в местах скопления частиц этой добавки, а нанотрубки являются центрами кристаллизации и ускорителями гидратации силикатов кальция и стимуляции роста кристаллов гидросиликатов кальция.

Дифференциально-термический анализ цементной матрицы показал повышение интенсивности эндо-

distributed in the set cement. Probably, they are formed around carbon nanotubes, which have insufficient dispersion of DC-5 additive [11]. The contact zone of binder-aggregate in this concrete is dense, without shrinkage microcracks. The density of this area does not differ from the contact zone of binder – aggregate of the concrete modified with SP 0,5% shown in Fig. 7, c.

Using the complex additive with 0,5% DC-5 and microsilica at the amount of 3% from the mass of Portland cement leads to the compaction of the crystalline structure due to new hydrosilicate formations (Fig. 10, a, b) and also ensures a sealing contact between the binder and the aggregate (Fig. 10, c). The formation of such structure leads to a significant increase both in the strength of the cement matrix in the concrete composition and the concrete strength of the

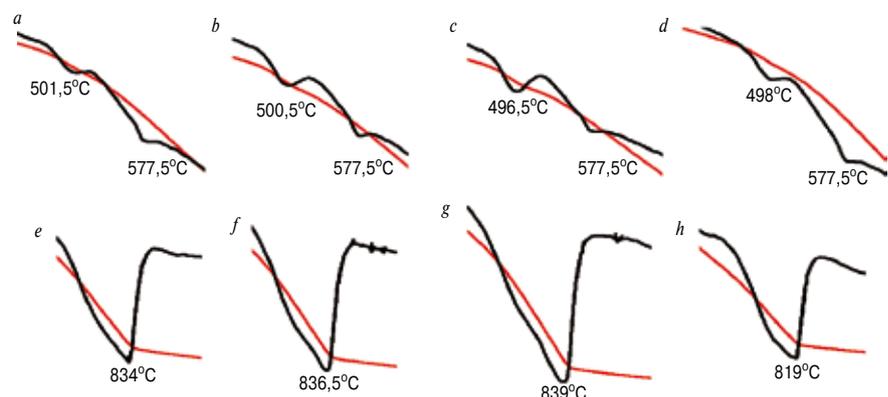


Рис. 11. Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы в контрольном образце (а, е) и образцах, модифицированных: (b, f) – 0,5% ГП; (c, g) – 0,5% DC-5; (d, h) – комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85)

Fig. 11. Curves of DSC and TG of cement matrix in the check sample (a, e) and the modified samples: (b, f) with 0,5% SP; (c, g) with 0,5% DC-5; (d, h) with complex additive (0,5% DC-5 + 3% MS-85)

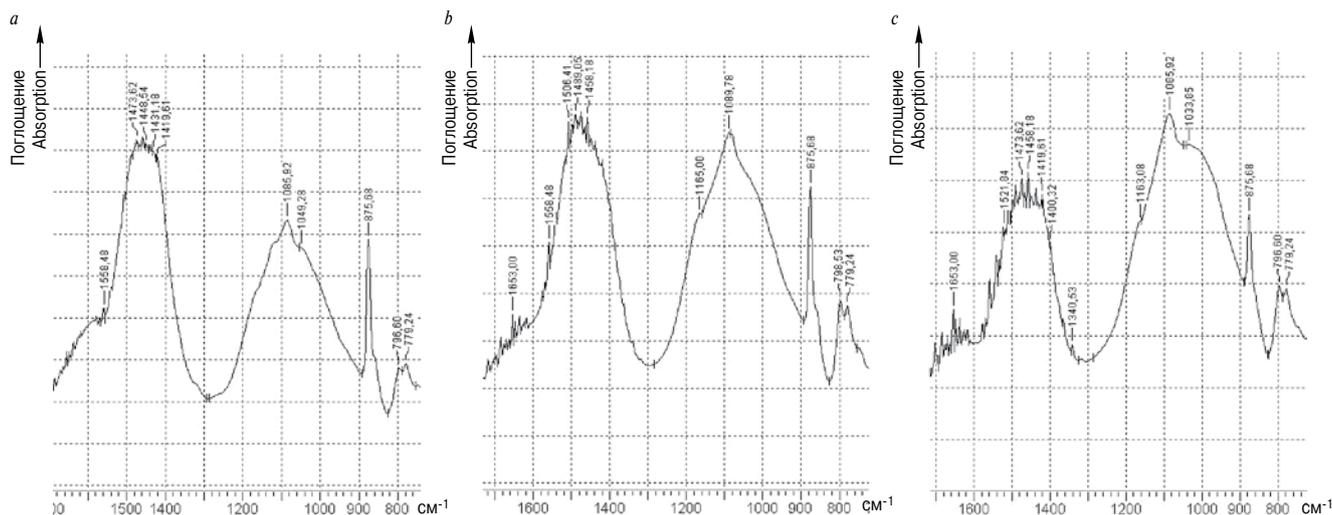


Рис. 12. ИК-спектры цементной матрицы в контрольном образце (а) и образцах, модифицированных: *b* – 0,5% DC-5, *c* – комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85)

Fig. 12. IR spectra of cement matrix in the check sample (a) and the samples modified with: *b* – 0,5% DC-5; *c* – complex additive (0,5% DC-5 + 3% MS-85)

термических эффектов в области температуры 500°C при введении гиперпластификатора (рис. 11, *b, c*) и добавки DC-5 в сравнении с контрольным образцом (рис. 11, *a*), что говорит об увеличении объема гидроксида кальция и ускорении гидратации портландцемента в твердеющем бетоне. В то же время использование комплексной добавки (DC-5 с 3% микрокремнезема) приводит к снижению интенсивности эндотермического эффекта за счет связывания гидроксида кальция микрокремнеземом (рис. 11, *d*), что подтверждено также исследованиями микроструктуры (рис. 10, *b*). При этом можно говорить, что образующие гидросиликаты кальция отличаются разной основностью, так как температура эндотермического эффекта, соответствующая дегидратации гидросиликата кальция (рис. 11, *h*), у образца с комплексной добавкой смещается в сторону более низкой температуры, с 839 до 819°C. Кроме того, отмечено повышение интенсивности эндотермических эффектов, соответствующих дегидратации гидросиликатов кальция у образцов с гиперпластификатором (рис. 11, *f*) и добавкой DC-5 (рис. 11, *g*), что, вероятно, обусловлено увеличением объема гидросиликатов кальция за счет более интенсивного связывания гидроксида кальция.

ИК-спектральный анализ контрольного образца (рис. 12, *a*) и образцов, модифицированных добавкой 0,5% DC-5 (рис. 12, *b*) и комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85) (рис. 12, *c*), подтвердили интенсификацию гидратации портландцемента с формированием дополнительного объема гидросиликатов кальция (увеличение интенсивности линий поглощения 1085 и 1089 см⁻¹). Образование гидросиликатов кальция разной основности также подтверждается проявлением дополнительной линии поглощения 1033 см⁻¹ (рис. 12, *c*).

Таким образом, в ходе данного исследования было установлено, что модификатор DC-5 на основе поликарбоксилата обладает существенным пластифицирующим эффектом – снижением вязкости цементного теста на 48%. Применение этой добавки интенсифицирует гидратацию портландцемента, уплотнение структуры цементной матрицы в бетоне, способствуя тем самым повышению прочности цементного бетона.

Наличие многослойных углеродных нанотрубок в составе добавки DC-5 способствует лучшему уплотнению структуры цементного бетона, однако недоста-

т modified concrete in general. The microstructure of the set cement is heterogeneous. In some places there are some clusters of slender needlelike crystals (Fig. 10, *d*) the fragments of which are shown in (Fig. 10, *e, f*). Probably, the cause of the heterogeneity of the structure of set cement is uneven distribution of microsilica and nanotubes in the binder. Microsilica enriches the material with new hydrosilicate formation in places where the additive particles are accumulated and nanotubes are the centers of crystallization and accelerators of hydration of calcium silicates and stimulate the growth of calcium hydrosilicate crystals.

Differential thermal analysis of the cement matrix showed the increased intensity of endothermic effects in the temperature range of 500°C, superplasticizer (Fig. 11, *b, c*) and DC-5 additive being added, in comparison with the check sample (Fig. 11, *a*), which indicates an increase of calcium hydroxide and accelerating of the hydration of Portland cement in the curing concrete. At the same time, using complex additives (DC-5 with 3% microsilica) leads to the decrease in the intensity of the endothermic effect due to binding calcium hydroxide with microsilica (Fig. 11, *d*), which is also confirmed by the studies of the microstructure (Fig. 10, *b*). It is possible to say that the formative calcium hydrosilicates are of varying basicity, as the temperature of the endothermic effect corresponding to dehydration of calcium silicate (Fig. 11, *h*), for the sample with the complex additive shifts to the lower temperature from 839 to 819°C. Besides, the increase has been found in the intensity of endothermic effects corresponding to the dehydration of calcium hydrosilicates for the samples with superplasticizer (Fig. 11, *f*) and DC-5 additive (Fig. 11, *g*), which is probably connected with the increase of calcium hydrosilicates due to more intense binding of calcium hydroxide.

IR spectroscopy analysis of the check sample (Fig. 12, *a*) and the samples modified with 0,5% of DC-5 additive (Fig. 12, *b*) and the complex additive (0,5% DC-5 + 3% MS-85) (Fig. 12, *c*) confirmed the intensification of the hydration of Portland cement with the formation of additional calcium hydrosilicates (the increase in the intensity of the absorption lines is 1085 and 1089 cm⁻¹). The formation of calcium hydrosilicates of different basicity is also confirmed by the appearance of the additional absorption line 1033 cm⁻¹ (Fig. 12, *c*).

Thus, this study has found that DC-5 modifier based on polycarboxylate has a significant plasticizing effect of reducing the viscosity of cement paste by 48%. Using this additive

точное диспергирование нанотрубок в среде карбоксилата и неоднородность их распределения в составе цементной матрицы снижают их эффективность. Применение комплексной добавки, включающей наряду с DC-5 микрокремнезем МК-85, приводит к дополнительному уплотнению структуры цементной матрицы гидросиликатами кальция, улучшая при этом механические показатели модифицированного цементного бетона.

Список литературы

1. Ласман И.А., Васюнина С.В., Дунин А.В. Эффективность применения пластифицирующих добавок при производстве бетонных смесей и бетонов // *Технологии бетонов*. 2012. № 1–2. С. 16–17.
2. Daukšys M., Skipkiūnas G., Ivanauskas E. Microsilica and plasticizing admixtures influence on cement slurry dilatancy // *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2008. Vol. 14. No. 2, pp. 143–150.
3. Daukšys M., Skipkiūnas G., Janavičius E. Complex influence of plasticizing admixtures and sodium silicate solution on rheological properties of portland cement paste // *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009. Vol. 15. No. 4, pp. 349–355.
4. Смирнова О.М. Зависимость прочности бетона с добавками на поликарбоксилатной основе от свойства портландцемента после низкотемпературной тепло-влажностной обработки // *Известия вузов. Строительство*. 2012. № 9. С. 20–27.
5. Жданов Р.В., Манукян А.В. Влияние пластифицирующей добавки на реологические свойства цементной системы // *Молодежь и наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э. Циолковского* [Электронный ресурс]. Красноярск, 2012. (<http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section35.html>, дата обращения 28.01.2015).
6. Богданов Р.Р., Ибрагимов Р.А., Изотов В.С. Исследование влияния супер- и гиперпластификаторов на основные свойства цементного теста // *Известия КГАСУ*. 2013. № 2 (24). С. 221–225.
7. Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д. Роль комплексных добавок в получении долговечных цементных композитов // *Научный электронный архив* (<http://econp.rae.ru/article/6987> дата обращения 10.01.2015).
8. Низина Т.А., Кочетков С.Н., Пономарев А.Н., Козеев А.А. Влияние наномодифицированных поликарбоксилатных пластификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов // *Сборник тезисов V ежегодной конференции Нанотехнологического общества России*. Москва. 2013. С. 145–148.
9. Киски С.С., Агеев И.В., Пономарев А.Н., Козеев А.А., Юдович М.Е. Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей // *Инженерно-строительный журнал*. 2012. № 8 (34). С. 42–46.
10. Леденев В.В., Ярцев В.П., Струлев С.А., Оदनко В.Г. Влияние наномодификации на прочность и подвижность цементных бетонов и разработка пенобетона // *Вопросы современной науки и практики*. 2012. № 37 (1). С. 24–29.
11. WO 2014/080144A1. *Procede de preparation d'un melange maitre a base de nanocharges carbonees et de superplastifiant, et son utilisation dans des systemes inorganiques durcissables* / Korzhenko A., Nincendeau Ch., Lushnikova A., Yakovlev G.I., Pervushin G.N. Declared 25.11.2013. Published 30.05.2014.

intensifies the hydration of Portland cement, the compaction of cement matrix in concrete, thereby, contributing to the increase in the strength of concrete.

The presence of multi-walled carbon nanotubes in DC-5 additive contributes to better compaction of the concrete structures, but insufficient dispersing of nanotubes in the carboxylate medium and the heterogeneity of their distribution in the cement matrix reduce their effectiveness.

Using the complex additive with DC-5 and MS-85 microsilica results in additional compaction of the cement matrix structure with calcium hydrosilicates, thus improving the mechanical properties of the modified concrete.

References

1. Lasman I.A., Vasyunina S.V., Dunin A.V. Effectiveness of applying plasticizing additives in producing concrete mortars and concretes. *Tekhnologii betonov*. 2012. No. 1–2, pp. 16–17. (In Russian)/
2. Daukšys M., Skipkiūnas G., Ivanauskas E. Microsilica and plasticizing admixtures influence on cement slurry dilatancy. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2008. Vol. 14. No. 2, pp. 143–150.
3. Daukšys M., Skipkiūnas G., Janavičius E. Complex influence of plasticizing admixtures and sodium silicate solution on rheological properties of Portland cement paste. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009. Vol. 15. No. 4, pp. 349–355.
4. Smirnova O.M. Dependency of strength of concrete based on polycarboxylate on the properties of Portland cement after low-temperature steam curing. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2012. No. 9, pp. 20–27. (In Russian).
5. Zhdanov R.B., Manukyan A.V. Influence of plasticizing additive on rheological properties of cement system. *Youth and Science: information package of VIII All-Russian scientific and technological conference of students, post-graduate students and young scientists devoted to 155th anniversary of K.E. Tsiolkovsky's birthday* [Electronic resource]. Krasnoyarsk. 2012. (<http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section35.html>, Date of access 28.01.2015). (In Russian).
6. Bogdanov R.R., Ibragimov R.A., Izotov V.S. The study of influence of hyper- and superplasticizers on the main properties of cement paste. *Izvestiya KSUAE*. 2013. No. 2 (24), pp. 221–225. (In Russian).
7. Pukharenko Y.V., Staroverov V.D. Role of complex additives in producing durable cement composites. *Scientific electronic archive* (<http://econp.rae.ru/article/6987> Date of access 10.01.2015). (In Russian).
8. Nizina T.A., Kochetkov S.N., Ponomaryov A.N., Kozeyev A.A. Influence of nanomodified polycarboxylate plasticizers on the strength and rheological properties of cement composites. *Collection of abstracts of the fifth annual conference of Nanotechnological Society of Russia*. Moscow. 2013, pp. 145–148. (In Russian).
9. Kiski S.S., Ageyev I.V., Ponomaryov A.N., Kozeyev A.A., Yudovich M.E. The study of possibility of modification of carboxylate plasticizers in modified fine concrete mortars. *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal*. 2012. No. 8 (34), pp. 42–46. (In Russian).
10. Ledenev V.V., Yartsev V.P., Strulev S.A., Odnolko V.G. Influence of nanomodification on the strength and flow ability of concretes and development of foam nanoconcrete. *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki*. 2012. No. 37 (1), pp. 24–29. (In Russian).
11. WO 2014/080144A1. *Method for producing a master mixture based on carbonaceous nanofillers and superplasticiser and the use there of in hardenable inorganic systems*. Korzhenko A., Nincendeau Ch., Lushnikova A., Yakovlev G.I., Pervushin G.N. Declared 25.11.2013. Published 30.05.2014.

Экспоцентр в Москве подвел итоги работы за 2014 г.



В конце января 2015 г. состоялась встреча руководства Торгово-промышленной палаты РФ и ЗАО «Экспоцентр» с журналистами, посвященная итогам работы компании в минувшем году и основным направлениям деятельности в 2015 г. Во встрече приняли участие вице-президент ТПП РФ В.П. Страшко и генеральный директор ЗАО «Экспоцентр» С.С. Беднов.

В 2014 г. Экспоцентр отметил 55-летие и ознаменовал свой юбилей весомыми результатами. Компания смогла удержать планку лидера и не только сохранила высокие показатели всех основных выставочно-конгрессных проектов, но и добилась их дальнейшего развития. В выставочном комплексе прошла 91 выставка и 834 конгрессных события. В них приняли участие 29400 компаний из различных стран мира и из всех регионов России. Посетителями выставок и конгрессных мероприятий стали около 1,7 млн человек. Некоторое сокращение общего числа выставок по сравнению с 2013 г. произошло за счет гостевых смотров, в то время как число собственных выставок выросло. Доходы компании за 2014 г. на 11% превысили показатели сопоставимого по выставочной программе 2012 г.

Минувший год в Экспоцентре был отмечен новыми проектами и перспективными начинаниями. Премьерой стал Международный электро-энергетический форум RuGrids-Electro, организованный ОАО «Россети». Экспоцентр и ОАО «Россети» продолжают сотрудничество по проведению электроэнергетического форума в 2015 и 2016 гг.

Экспоцентр также заключил соглашение с компанией Energy of Global Solutions о взаимодействии в подготовке и организации национальных нефтегазовых форумов. Первое совместное мероприятие – III Национальный нефтегазовый форум состоится в марте 2015 г.

Проведение выставочных смотров позволяет наиболее эффективно решать проблему импортозамещения в экономике в первую очередь путем предоставления выставочных площадок предприятиям, производящим импортозамещающую продукцию. Для этого Экспоцентр предполагает создать ряд предпочтений таким предприятиям, особенно компаниям малого и среднего бизнеса. Многообещающим примером стало сотрудничество Экспоцентра с ГБУ «Малый бизнес Москвы», которое позволило значительно увели-

чить присутствие предприятий малого и среднего бизнеса на выставках за счет субсидий Правительства Москвы.

Однако складывающаяся экономическая ситуация в мире и в России вызовет в 2015 г. определенный спад объемов некоторых выставок, который по прогнозам ЗАО «Экспоцентр» не превысит 20%. Не допустить критического сокращения выставочных проектов из-за негативных внешнеэкономических факторов предполагается, в частности, за счет своеобразного импортозамещения, когда уход некоторых иностранных участников будет компенсироваться увеличением числа отечественных экспонентов.

Расширяется география взаимодействия с экспонентами из Латинской Америки, Юго-Восточной Азии и др., но наряду с этим продолжится взаимовыгодное сотрудничество с традиционными европейскими партнерами, такими как Франкфурт Мессе, Мессе Дюссельдорф, ITE и др., которые будут проводить свои выставочные мероприятия в центральном выставочном комплексе «Экспоцентр».

Не секрет, что Экспоцентр является флагманом выставочной индустрии Российской Федерации за счет поиска новых направлений, выставок, форм работы. Первым Экспоцентр поднял проблему борьбы с контрафактом, что чрезвычайно важно для поддержки отечественного производителя, повышения конкурентоспособности его продукции.

В 2015 г. ЗАО «Экспоцентр» продолжит работу по совершенствованию своих брендовых выставочно-конгрессных форумов, развитию новых проектов с учетом приоритетных социально-экономических задач, стоящих сегодня перед страной. В планах компании также развитие зарубежной выставочной деятельности и участие в государственных конкурсах на право проведения российских экспозиций за рубежом.

Следуя ранее избранной стратегии, ЗАО «Экспоцентр» будет и далее ориентироваться прежде всего на интересы своих клиентов, активно развивать сотрудничество с российскими и зарубежными партнерами.

Пресс-служба ЗАО «Экспоцентр»

ГОРОД XXI ВЕКА

XVI Международная специализированная выставка

19-22 МАЯ / 2015

- ◆ ПОИСК ДЕЛОВЫХ ПАРТНЕРОВ
- ◆ РАСШИРЕНИЕ КЛИЕНТСКОЙ БАЗЫ
- ◆ ПРОМО-ПЛОЩАДКА ДЛЯ ПРЕЗЕНТАЦИЙ И МАСТЕР-КЛАССОВ
- ◆ ПРОЕКТ «ВРЕМЯ БИЗНЕС-ВСТРЕЧ»
встречи с руководителями компаний-застройщиков, проектных организаций, предприятий ЖКХ
- ◆ ЭКСПЕРТНАЯ ОЦЕНКА ВАШЕЙ ПРОДУКЦИИ
во Всероссийском конкурсе на лучшую продукцию в области строительства, дорожного и жилищно-коммунального хозяйства, деревообрабатывающей промышленности

СТАНЬ ЧАСТЬЮ ГЛАВНОГО СОБЫТИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ УДМУРТИИ!

ПРЕЗИДЕНТСТВО
ИДЕНТИФИКАЦИОННО-РЕГИСТРАЦИОННО-ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

АДМИНИСТРАЦИЯ
РЕСПУБЛИКИ УДМУРТИЯ

ОТЧЕТНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

КАМЕРА
ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННОЙ
ПАЛАТЫ

ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР
УДМУРТИИ

КАМЕРА
СТРОИТЕЛЬНОГО
И ПРОМЫШЛЕННОГО
БИЗНЕСА

Место проведения: г. Ижевск, ул. Кооперативная, 9
Забронировать стенд можно по тел. (3412) 730-730
gorod@vcudm.ru | gorod.vcudm.ru | vk.com/gorodxxiveka